

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE BTX PRESENTE EM ÁGUA CONTAMINADA COM GASOLINA UTILIZANDO Fe/Al₂O₃ COMO ADSORVENTE

Nayonara Karolynne Costa de Araújo¹; Débora Karina da Silva Guimarães²; Amanda Duarte Gondim³; Djalma Ribeiro da Silva⁴

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, nayonara@hotmail.com

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, debora_ksg@hotmail.com

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte, amandagondim.ufrn@gmail.com

⁴Universidade Federal do Rio Grande do Norte, djalmarib@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da remoção de BTX presente em uma amostra sintética de água contaminada com gasolina através de processos de adsorção, empregando a alumina suportada com ferro (Fe/Al₂O₃) como catalisador heterogêneo. Foram realizados ensaios, onde foi colocada a solução sintética para reagir na presença de Fe/Al₂O₃ em um sistema fechado e agitação mecânica, variando a concentração do catalisador em 2, 4 e 6 g.L⁻¹. A cada 0, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos, foram retiradas alíquotas dessa solução, e levadas para análise através da técnica de CG-FID com extração por *headspace*. Os resultados indicaram que o Fe/Al₂O₃ a uma concentração de 6 g.L⁻¹ e o tempo de reação de 90 minutos resulta em um rendimento de 65,8% para a remoção de benzeno, 89,1% em tolueno, 89,9% de a m,p - xileno e 93,3% para os *o*-xilenos.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, alumina, BTX, tratamento de água.

1. INTRODUÇÃO

Diante da crescente demanda por recursos hídricos, a exploração da água subterrânea é uma alternativa para o abastecimento público e para o desenvolvimento econômico da sociedade, pois, além de ser abundante, normalmente apresenta melhor qualidade comparada às águas superficiais (CETESB, 2005).

As fontes de contaminação das águas subterrâneas são inúmeras, dentre elas atividades de mineração e uso de defensivos agrícolas (ALABURDA & NISHIHARA, 1998; REBOUÇAS, 1996), vazamentos de depósitos de lixo químico, derramamentos

acidentais de produtos químicos e os vazamentos em dutos e tanques de armazenamentos subterrâneos de combustível (ALVES, 2012).

Em um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano (CORSEUIL & MARINS, 1997). Os maiores problemas de contaminação por vazamento de combustível são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno e xilenos (orto-, meta-, para-), denominados de BTX (SILVA *et al.*, 2002),

pois são os constituintes que têm maior solubilidade e mobilidade em água e, portanto, atingirão mais facilmente o lençol freático (MARIANO, 2006).

Diversas alternativas tecnológicas para tratamento de águas subterrâneas têm sido utilizadas, com diferentes índices de eficiência no controle da remoção de compostos orgânicos voláteis, tais como: eletrofloculação (POON, 1997), fotocatalise heterogênea (DONAIRE, 2007), fitorremediação (MORENO & CORSEUIL, 2001), porém entre tantas técnicas de tratamentos, o processo de adsorção tem sido destaque devido sua metodologia simples e viabilidade econômica, ganhando importância como um processo de separação e purificação nas últimas décadas, sendo também um dos métodos mais eficientes empregados na remoção de cor, odor, óleos e poluentes orgânicos (RAFATULLAH *et al.*, 2010).

Inúmeros materiais podem ser utilizados como adsorventes, no entanto, os mais comumente empregados, segundo Geankoplis (1993) são: o carvão ativado, a sílica gel, a alumina, a peneira molecular de zeólitos e os polímeros sintéticos ou resinas. Porém, a aplicação de alumina como adsorvente no processo de adsorção para recuperação da água subterrânea tem sido uma rota alternativa e promissora para a remoção de

2.2 Deposição do Metal sobre o catalisador

compostos poluentes devido as suas propriedades físico-químicas no processo de adsorção (SMITH *et al.*, 2005), como: elevada área superficial específica, grande quantidade de grupos funcionais de superfície e tamanho de poro adequado.

Diante do exposto e tendo em vista a grande preocupação com a crise e escassez dos recursos hídricos em todo o país, o presente trabalho visa avaliar a eficiência da alumina suportada com ferro ($\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$) como adsorvente na remoção de BTX (benzeno, tolueno e xilenos) em água subterrânea, realizando ensaios de adsorção a fim de encontrar as condições ótimas para se obter a maior eficiência da remoção desses compostos como um meio de purificar o efluente deixando-o em um limite adequado para ser devolvido ao meio ambiente.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Preparo da solução sintética

Com a finalidade de reproduzir uma amostra real de água subterrânea contaminada com BTX, foi preparada uma solução sintética de água contaminada com gasolina, para isso utilizou-se gasolina - tipo C, de um posto de combustível localizado em Natal/RN.

A deposição do metal sobre o adsorvente foi realizada por impregnação com excesso de solvente utilizando-se o nitrato de ferro nonahidratado – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como fonte de ferro. A concentração mássica percentual do ferro depositado em relação à massa do adsorvente (em base seca) foi fixada em 30 %.

2.3 Caracterização do adsorvente

a) Difração de Raios X:

A difração de raios X é um método apropriado para caracterização e identificação da estrutura e das fases cristalinas presentes na amostra. As amostras foram caracterizadas em um difratômetro da SHIMADZU XRD 6000, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54$ Å) a uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa 2θ de $5 - 100^\circ$ com uma velocidade de varredura de 2° por minuto e usando um tempo de aquisição de 1s/passos.

A identificação das fases presentes na amostra é baseada na comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

b) Fluorescência de Raios X

A técnica de fluorescência de Raios X fornece informações qualitativas e

quantitativas da composição química de um material, e baseia-se na emissão de sinais de Raios-X de comprimento de onda característico de cada elemento presente na amostra quando átomos são excitados.

As análises foram realizadas utilizando um equipamento da marca SHIMADZU, modelo XRF-1800.

2.4 Ensaios de Adsorção

O estudo de adsorção dos compostos orgânicos (BTX) utilizando $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para identificar a influência do tempo de contato necessário para que fosse alcançado o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato deram-se através da realização de diferentes ensaios, onde foi colocado a amostra sintética de gasolina para reagir em presença do adsorvente em um sistema fechado e agitação mecânica, variando a concentração do catalisador em 2 g.L^{-1} , 4 g.L^{-1} e 6 g.L^{-1} .

Foram retiradas alíquotas de 10 mL foram retiradas, em tempos de 0,10, 30, 60, 90 e 120 minutos e levadas para análise através da técnica de cromatografia gasosa por ionização de chama (CG-FID) modelo GC-2010 da SHIMADZU, com extração por *headspace* no mesmo dia em que foi realizado o ensaio, para avaliar qual concentração do catalisador tem maior eficiência na remoção.

O método de extração para BTX em água subterrânea foi baseado no USEPA

8021b para voláteis aromáticos e halogenados por cromatografia gasosa usando detector por ionização em chama (FID), visto que é um método bastante utilizado para determinar os compostos orgânicos voláteis em uma variedade de matrizes, incluindo águas subterrâneas. A extração por *headspace* foi realizada usando o auto amostrador automático, modelo AOC-5000, da SHIMADZU.

Um volume de 10 mL de amostra foi transferido para um vial de 20 mL e vedado com lacre de alumínio e septo de teflon, posteriormente introduzido no auto-amostrador automático. As condições de incubação do *headspace* estão apresentadas na **Tabela 1**. Após o período de incubação/extração foram recolhidos 1 mL do *headspace* confinado no frasco, por meio de uma seringa do tipo *gastight*, previamente aquecida a 85°C, em seguida injetada no cromatógrafo sob condições cromatográficas previamente estabelecidas (**Tabela 2**).

Tabela 1. Condições de incubação do *headspace*.

Condições de incubação do <i>Headspace</i>	
Temperatura de incubação, °C	85
Tempo de incubação, min	30
Temperatura da seringa, °C	90

Tabela 2. Condições cromatográficas estabelecidas para realizar as análises de BTX.

Coluna	OV-624 (30m x 0,53mm)
Temperatura do forno	Inicial: 35°C, 7°C.min ⁻¹ até 180°C
Gás de arraste	N ₂ (6mL.min ⁻¹)
Gás da chama do FID	H ₂ e ar sintético
Temperatura do injetor	250°C
Modo de injeção	Splitless
Temperatura do FID	250°C
Gás de arraste	Nitrogênio
Tempo da corrida	25 min

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do adsorvente

Na **Figura 1**, é apresentado o difratograma da alumina suportada com ferro (Fe/ Al₂O₃). Verifica-se a partir da referência cristalográfica 46-1212, analisada pelo banco de dados JCPDS, do programa *Cristalographyc Search Match* que correspondente à α -alumina de simetria hexagonal, obtida em fase única, corroborando com os resultados obtidos por Evangelista (2011). Há também a presença de picos correspondentes ao Fe₂O₃, onde os valores das distâncias interplanares, intensidade relativa e 2θ dos difratogramas experimentais coincidem com os valores listados na ficha cristalográfica 33-664, do

banco de dados JCPDS, do programa *Cristalography Search Match*.

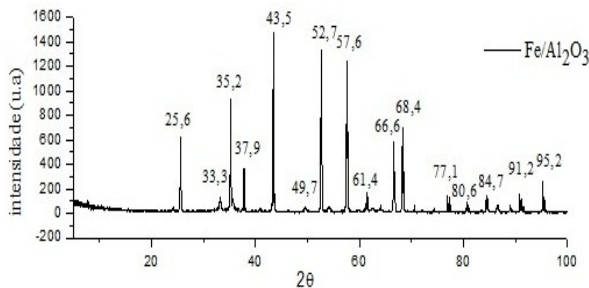


Figura 1. Análise de DRX da Fe/ Al₂O₃

Os resultados de fluorescência (FRX) para a amostra suportada com ferro (Fe/Al₂O₃) são apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Composição química da amostra de Fe/Al₂O₃.

Composição química	Quantidades (%)
Al	71,4231
Fe	28,3170
Impurezas	0,2598

3.1 Influência da concentração do adsorvente e o tempo de reação

Os potenciais de adsorção da Fe/Al₂O₃ foram avaliados através do cálculo da eficiência de remoção (%), obtido a partir da seguinte relação entre as concentrações iniciais (C_i) e finais (C_f) do componente adsorvido (Equação 1).

$$R (\%) = (C_i - C_f) / C_0 * 100\% \quad (1)$$

3.2 Influência da concentração do adsorvente e do tempo de reação utilizando alumina suportada com ferro (Fe/Al₂O₃)

A **Tabela 4** mostra as eficiências de remoção (%) dos contaminantes para alumina suportada com ferro (Fe/Al₂O₃), após os 120 minutos de reação.

Tabela 4. Eficiência de remoção (%) dos BTX em função da concentração inicial de alumina suportada com ferro (Fe/Al₂O₃).

Conc. Fe/Al ₂ O ₃ (g.L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)			
	Benzeno	Tolueno	m,p-Xileno	θ-Xileno
2	64,1	91,3	84,1	89,2
4	47,0	80,5	75,8	83,1
6	65,8	89,1	89,9	93,3

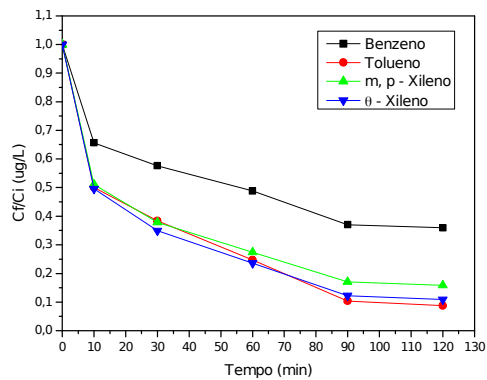
De acordo com os dados da **Tabela 4** observa-se que a adsorção de BTX ocorre na seguinte ordem: tolueno > xileno > benzeno. Com exceção do ensaio utilizando 4g.L⁻¹ do adsorvente onde o θ-xileno obteve maior eficiência de remoção (83,1%) que o tolueno (80,5%).

Verifica-se na **Figura 2** que a remoção dos compostos ocorre no tempo de aproximadamente 90 minutos. E, que a concentração dos hidrocarbonetos aromáticos estudados decai com o tempo de reação.

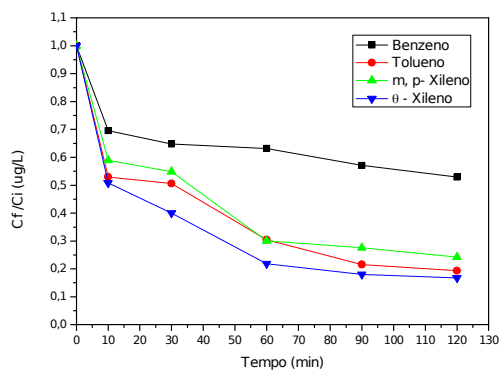


II CONEPETRO

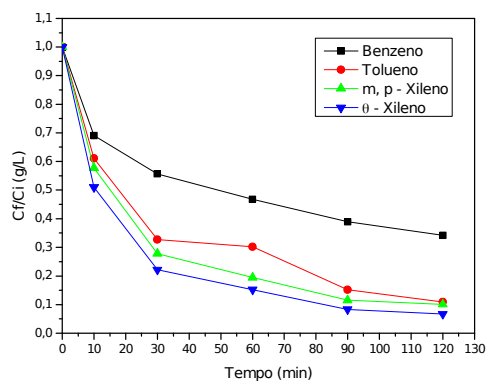
II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO



a)



b)



c)

Figura 2. Ensaio de adsorção utilizando alumina dopada com ferro. A) 2g.L^{-1} $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$; B) 4g.L^{-1} $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$; C) 6g.L^{-1} $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$.

Verifica-se também que a reação que apresenta maior percentual de remoção é quando foi utilizada a concentração de 6g.L^{-1} de $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ em 90 minutos de reação, ou seja, as remoções dos compostos BTX aumentam com o aumento da massa do adsorvente. Isto, segundo Schneider (2008) normalmente é atribuído a uma maior disponibilidade da área superficial, com a decorrente presença de mais sítios ativos de adsorção.

Segundo Srivastava (2005) a adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento ocorre, pois, no início, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e começa a haver também a presença das forças repulsivas das moléculas de hidrocarbonetos já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes.

4. CONCLUSÃO

A alumina suportada com ferro utilizada neste estudo apresentou uma boa capacidade de adsorção dos hidrocarbonetos aromáticos avaliados, sendo bastante eficiente na remoção de BTX. O ensaio que obteve melhor eficiência no resultado foi o de concentração 6 g.L^{-1} de $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$, com uma porcentagem de remoção de 65,8% para o benzeno, 89,1% para o tolueno, 89,9% para os m,p - Xilenos e 93,3% para os θ -Xilenos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALABURDA, J; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. *Revista de Saúde Pública*, 32, n.2, 160-165, 1998.

ALVES, Camila Graciele Rolim. *Degradação de compostos orgânicos voláteis usando o catalisador SBA-15 contendo titânio*. 2012. 92f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências exatas e da Terra, Programa de Pós Graduação em Química, Natal.

CETESB. (2005) *Valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. Decisão de Diretoria nº 195-2005 - 23 de novembro de 2005. 4 p.

CORSEUIL, Henry Xavier; MARINS, Marcus Dal Molin. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997.

MARIANO, Adriano Pinto. *Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel*. 2006. 162f. Tese (doutorado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

REBOUÇAS, Aldo Cunha. Diagnóstico do setor de hidrologia. *Caderno Técnico*, v. 2, p. 42-46, 1996.

SILVA, Rosimar Lima Brandao et al. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. *Cad Saúde Pública*, v. 18, n. 6, p. 1599-607, 2002.

SCHNEIDER, J. B., Fernandes, I. J., Kieling, A. G., Caetano, M. O., & Brehm, F. A. Caracterização de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos como etapa inicial para sua remediação. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre/RS, 2011.

SRIVASTAVA, V.C.; Swamy, M.M.; Mall,
I.D.; Prasad, B.; Mishra, I.M. Adsorptive
removal of phenol by bagasse fly ash and
activated carbon: equilibrium, kinetics and
thermodynamics. *Colloids and Surfaces A:
Physicochemical and Engineering Aspects*, v.
272, n. 1, p. 89-104, 2006.

